

論文の内容の要旨

論文題目	層状窒化塩化物超伝導体の第一原理有効模型に対する理論解析
学 位 申 請 者	田中寛之

近年、銅酸化物、重い電子系、有機超伝導体、鉄系超伝導体など、非フォノン機構によるペアリングの可能性がある物質の研究が精力的に行われている。本博士論文で研究テーマとする層状窒化塩化物超伝導体もそのひとつであるといえる。山中らによって発見されたこれら一連の物質は、金属原子と窒素原子が交互に配列する蜂の巣格子を2枚重ねた二層構造を単位とした層状構造を有しており、 ZrNCl において $T_c=15\text{K}$ 、 HfNCl においては $T_c>25\text{K}$ と比較的高い温度の超伝導転移を示す。ところが、実験、理論ともに、フェルミ・エネルギーにおける状態密度が小さく、電子・フォノン結合も弱いことを示しており、従来のBCS理論に基づくフォノン媒介クーパ対形成では理解できない可能性がある。実際、フォノン媒介超伝導を前提とした超伝導密度汎関数理論による第一原理計算によると、これらの物質の超伝導転移温度は実験値の半分以上にとどまる。そこで、いくつかのフォノン以外による非従来型ペアリング機構が提唱されてきた。ひとつは電荷揺らぎによるペアリング増強メカニズムである。これはフォノン媒介によるクーパ対形成力をプラズモンが補助する役割を果たすものである。また、別の理論として、スピン揺らぎ媒介機構も提唱された。これらの理論における難点は、理論計算の基盤となる模型が十分に現実的でない、という点である。例えば、電荷揺らぎの理論は一般論の色彩が強く、層状窒化塩化物に適用して25Kに達する超伝導臨界温度を説明できるかどうかは不明である。また、スピン揺らぎ理論では、蜂の巣格子上の2バンド模型を考えているが、模型が単純化されすぎているため、第一原理バンド計算で得られるバンド構造を十分には再現していない。また、スピン揺らぎと電荷揺らぎの協力の可能性があるとした場合、後者を記述するために必要なオフ・サイト間相互作用も考慮に入れられていなかった。

そこで本博士論文の研究においては、まずZrNClの正しい有効模型を導出することを一つの主眼に掲げた。超伝導発現機構の本質を抽出するためにはできる限り軌道数（バンド数）が少ない模型が望ましいが、その一方で、考慮する軌道数が少なすぎると、正しい物理を記述することができない。そのため、第一原理バンド計算の結果を再現し、かつ、スピンの揺らぎや電荷の揺らぎを正しく記述し得る必要最小限の有効模型を構築することを目標とした。

手法としては、まず、ZrNClの第一原理バンド計算を行い、それをもとに得られる最局在ワニエ関数を使って、14軌道(8つのd軌道と6つのp軌道)、10軌道(4つのd軌道と6つのp軌道)、8軌道(4つのd軌道と4つのp軌道)、4軌道(4つのd軌道)の4種類の模型を構築した。電子間相互作用を考慮する以前の段階において注目すべき発見は、フェルミ面を形成するd軌道やp軌道が層に平行な方向に向いているにもかかわらず、二層構造内の層間電子ホッピングが予想外に大きく、これまでの研究で扱われてきたような、二層のうちの一層のみを取り出した有効模型には十分な妥当性がないことを示唆する。

つぎにこの模型にZr原子内、N原子内のオン・サイト相互作用を考慮することで、スピン揺らぎの発達を議論することができる。本研究においては、多軌道乱雑位相近似を用いてスピン感受率を計算した。14, 10, 8軌道模型においては、ほぼ同程度のオン・サイト相互作用に対して同じ強度のスピン揺らぎが得られるのに対して、4軌道模型においてはほとんどスピン揺らぎが発達しないことがわかり、スピン揺らぎを記述することができる最小模型は8軌道模型であることがわかった。

さらに隣接するZrのd軌道とNのp軌道の間の面内、及び層間のオフ・サイト電子間相互作用も考慮にいれ、電荷揺らぎの発達を記述することができる模型とした。ここでは多軌道乱雑移送近似を、オフ・サイト相互作用が考慮できるように拡張を行った。計算の結果、同程度のオフ・サイト電子間相互作用を導入することで同じ強度の電荷揺らぎが14, 10, 8軌道模型に生じることがわかった。これにより、スピン揺らぎと電荷揺らぎを記述し得る必要最小限な模型として8軌道模型が得られることを結論した。

得られた8軌道模型に対して、オン・サイト相互作用とオフ・サイト相互作用をそれぞれ縦軸・横軸にとった空間でスピン揺らぎと電荷揺らぎの強度比較を行い、「相図」を描いた。この相図から、現実的なパラメータ領域においては、スピン揺らぎと電荷揺らぎが同程度の強度で発達することがわかった。さらに、これらの揺らぎをペアリング相互作用とした超伝導の線形化エリアシュベルグ方程式を解き、スピン・シングレットとトリプレット対称性の競合を調べた。その結果、トリプレット超伝導が広いパラメータ領域で優勢になることがわかった。その一方で、バンド・ギャップを狭くすることでシングレットが優勢になることがあることもわかった。

論文審査の結果の要旨

学位申請者氏名 田中 寛之

審査委員主査 伏屋 雄紀

委員 ※黒木 和彦

委員 斎藤 弘樹

委員 鈴木 勝

委員 村中 隆弘

本博士論文は銅酸化物高温超伝導体における結晶構造と超伝導転移温度の相関関係の起源を明らかにし、それを基盤により高い転移温度を持つ物質の設定指針を得ることを目的としている。

第1章では「序論」として、本論文における研究の動機や意義について述べられており、最後に本論文の構成が説明されている。

第2章においては、層状窒化物超伝導体に関する実験研究や先行理論研究について説明がなされ、本研究の目的が述べられている。

第3章では、本論文の研究全体を通して用いられている計算手法について述べられている。前半は主として第一原理バンド計算、及び、最局在ワニエ軌道を用いた模型構築について、また、後半は摂動論的多体計算、乱雑位相近似について述べられている。

第4章においては密度汎関数理論を用いた層状窒化物 β -ZrNCl の第一原理計算の結果が述べられている。結晶構造、についての説明がなされた後、バンド分散と状態密度、軌道成分について説明がなされている。

第5章では、第4章で得られた第一原理バンド計算をもとに、最局在ワニエ軌道の手法を用いて14、10、8、4軌道タイト・バインディング模型を構築し、それをもとにスピン感受率と電荷感受率を乱雑位相近似で計算した結果が議論されている。まず、タイト・バインディング模型

のパラメーターをみると、意外にも二つの蜂の巣層の間の電子のホッピングが大きいことがわかり、正確な模型構築の重要性が認識された。次にスピン感受率をみると、14、10、8軌道の模型はほぼ同じ結果を与えるのに対して、4軌道模型は明らかに異なる結果を与えており、最低限8軌道で考える必要があることがわかった。さらに、電荷感受率をみると、14、10、8軌道模型はすべてほぼ同じ結果を与えた。これにより、8軌道模型が、スピンおよび電荷感受率を記述する最小限模型であることがわかった。

第6章では得られた8軌道模型をもとに、スピンおよび電荷揺らぎ媒介超伝導について議論されている。第一原理バンド計算から得られた模型においてはスピン・トリプレットの超伝導がシングレット超伝導よりもかなり優勢であることがわかった。手動でバンド・ギャップを狭くすると、狭いパラメーター領域において、シングレット超伝導が優勢になる領域があることがわかった。

第7章では、本博士論文の総括がなされている。

本博士論文においては、層状窒化物超伝導体に対してスピンと電荷の揺らぎを正確に記述する模型が始めて構築された。これをもとに超伝導を解析すると、スピン・トリプレット超伝導が優勢になることがわかった。これらの研究成果は、層状窒化物超伝導体の今後の理論・実験研究の発展に大きく資する内容といえ、高く評価することができる。したがって、博士論文として十分な内容を有すると判断される。